

報文

コロイド結晶ゲルの固定による
構造発色フィルムの調製と歪みセンサーへの応用

福井大学大学院工学研究科

廣垣和正・神野裕幸・田畑 功・久田研次・堀 照夫

**Preparation of Structural Colored Film by Fixing Colloidal Crystal Gel
and Its Application to Strain Sensor***Kazumasa Hirogaki^{*}, Hiroyuki Kamino, Isao Tabata, Kenji Hisada, and Teruo Hori*

Graduate School of Engineering, University of Fukui, 3-9-1, Bunkyo, Fukui-shi, 910-8507, Japan

Abstract: Colloidal crystals exhibiting structural color were fabricated by deionizing water suspension of monodispersed submicrometer silica spheres. Colloidal crystals were fixed in a hydro gel attached onto a poly(ethylene terephthalate) film by photo-polymerizing acrylamide /N,N'-methylenebisacrylamide solution containing the colloidal crystals on the film surface treated with O₂ plasma. The film fixed a colloidal crystal gel shows the peak of reflection spectra in visible light region and the peak blue-shifted linearly as a function of the tensile strain of the film, which means the film changed its color depending on its deformation. It was explained that the film showed structural color derived from the colloidal crystal on its surface and the color was changed by deforming the film due to change the lattice spacing of the crystal.

(Received 6 May, 2011; Accepted 6 May, 2011)

1. 結 言

構造色は、光の波長オーダーサイズの構造による光の回折や屈折、干渉、散乱により生じる発色現象である[1]。モルフォチョウの翅やオパールなどの発色原理として知られており、一般的な色素による発色にない独自の光沢や彩光を伴う色調を有し、規則構造のサイズに応じて色が変わる特徴を持つ[2,3]。人工的に構造色を発現させる方法のひとつにコロイド粒子の結晶化がある[3]。シリカ粒子のような荷電コロイド粒子を誘電率の高い溶媒中に分散させると粒子表面に電荷を持ち電気二重層を形成する。分散液の粒子濃度およびイオン濃度、pH を調整すると個々の粒子の

電気二重層は互いに反発力を持ちながら広がる[4]。反発力の到達距離が粒子間の平均距離より大きくなると粒子は動けなくなり平衡位置に固定され結晶化する[5]。コロイド結晶は、3次元のフォトリソニック結晶であり、Bragg の法則と Snell の法則を考慮した次式[5]を満たす特定の波長の光を選択的に反射する。

$$\lambda = (2d/m)(n_a^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (1)$$

この式において、 λ は反射光の波長、 d は結晶の格子面間隔、 m は Bragg の反射次数、 n_a は結晶の屈折率、 θ は光の入射/反射角である。粒径が数 100nm 程度の粒子からなるコロイド結晶は可視

光域の光を反射することができ構造色を発現する。しかしながら、コロイド結晶は一般的な結晶と比べて弾性率が極めて小さく非常に脆い[3]。そのため、コロイド結晶の分散媒にモノマーおよび架橋剤を溶解し重合させることでハイドロゲルを形成し、ゲル中にコロイド結晶を固定化する試みが行われ、結晶構造を維持したまま構造を安定化できることが報告されている[6-8]。コロイド結晶をゲル内に固定したコロイド結晶ゲルは、ゲルの膨潤や収縮による格子面間隔の変化に伴い発現する色が変化するため、温度やイオン濃度、糖濃度などの環境応答性ゲルを用いて環境応答型発色材やセンサーへの応用が研究されている[6-8]。

我々は、コロイド結晶ゲルが膨潤・収縮に伴う格子面間隔の変化から変色することに着目し、コロイド結晶ゲルをフィルムに固定して構造発色フィルムを調製することで、フィルムの歪みに応じて色が変化する歪みセンサーを作製できると考えた。構造色フィルムを用いた歪みセンサーは、従来からの一方向への歪みを感知・計測する 1 次元の歪みセンサーと異なり、フィルムを面とした 2 次元の歪み情報が得られると期待できる。本研究では、シリカコロイド分散液からコロイド結晶を形成し、フィルムに接着したハイドロゲル内に固定することで構造発色フィルムを調製し、その歪みセンサーへの応用を検討した。

2. 実験

2.1 試料および試薬

シリカコロイド粒子は、日揮触媒化成株式会社

製のカタロイド SI-80P、粒径 80 nm および、日産化学工業株式会社製の MP-1040、粒径 100 nm を用いた。ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムは、東レ株式会社製のルミラー L-25T60、厚さ 25 μm を用いた。イオン交換樹脂は、バイオ・ラッドラボラトリーズ株式会社製の両性イオン交換樹脂 AG501-X8 を用いた。その他の試薬は、試薬級のものをそのまま使用した。

2.2 構造発色フィルムの調製

構造発色フィルムの調製手順を図 1 に示す。粒子濃度 3wt% に調製したシリカ粒子の水分散液にモノマーとしてアクリルアミド (AAm) を 7×10^{-1} M、架橋剤として N,N'-メチレンビスアクリルアミド (MBAAm) を 9×10^{-3} M、光重合開始剤として 2,2-ジエトキシアセトフェノン (DEAP) を 5×10^{-3} M になるように溶解した。この溶液にイオン交換樹脂を加えて脱塩し、シリカ粒子分散液が結晶化条件を満たすよう調整した。10 mm \times 4 mm \times 35 mm の光重合用セルのひとつの壁面に予め酸素プラズマ処理した PET フィルムを設置した。PET フィルムのプラズマ照射は、ヤマト科学株式会社製の減圧プラズマ照射装置 Plasma Reactor PR300 を用い、酸素流量 30 ml/min、出力 100 kW、照射時間 1 分間の条件で行った。PET フィルムを設置したセルに結晶化条件を満たしたシリカ粒子分散液を注ぎ入れた後、分散液に窒素を通気して液中の酸素を除去し、セルを密閉して静置した。シリカ粒子分散液の結晶化を目視で確認した後、株式会社ワコム電創製の高輝度平行高束光源装置 HX-500/P にフィルター UV-35 を使用し、波長 300-400 nm の紫外光を 3 時間照射した。これによりコロイド結晶を内包したアクリル

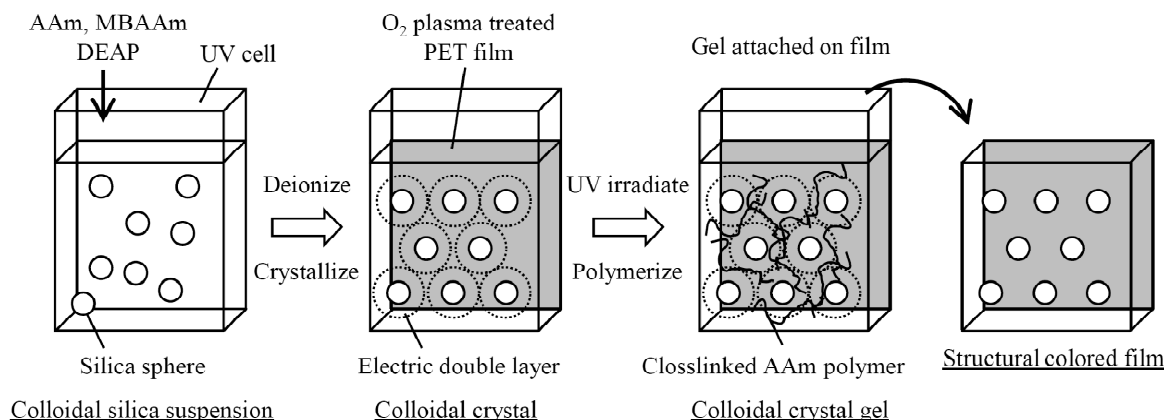


Fig. 1 Scheme of the method to prepare the structural colored film.

アミドゲルを PET フィルム表面に形成し、構造発色フィルムを得た。

2.3 構造発色フィルムの引張試験

構造発色フィルムの延伸には、一軸延伸機を用いた。フィルムの歪み-応力 (S-S) 曲線の測定は、株式会社島津製作所製の引張試験機オートグラフ AGS-J を用いて試料長 80 mm、歪み速度 125%/min で行った。構造発色フィルムの歪みに伴う色の変化は、オーシャンフォトニクス株式会社製の反射測定用ファイバマルチチャンネル分光システム USB4000-RF を用い、フィルムの表面に対して入射角/検出角 90°における反射スペクトルを測定することで評価した。

3. 結果と考察

3.1 構造発色フィルムの調製

はじめに、シリカコロイド分散液の脱塩によるコロイド結晶の形成を検討した。粒径 100 nm のシリカコロイド分散液に AAm および MBAAm, DEAP を溶解した後に脱塩した。分散液は光の散乱により白濁していたが、脱塩することで構造色を示した。脱塩した分散液の反射スペクトルを図 2 a に示す。反射スペクトルの可視領域に鋭い単一のピークが観察された。脱塩によりコロイド分散液が結晶化条件を満たすことでコロイド粒子が結晶化し、結晶の格子面間隔に応じて (1) 式を満たす波長の光を反射したためである。分散液には複数の色が観察され、多結晶の形成が確認された。

次に、コロイド結晶のハイドロゲルによる構造

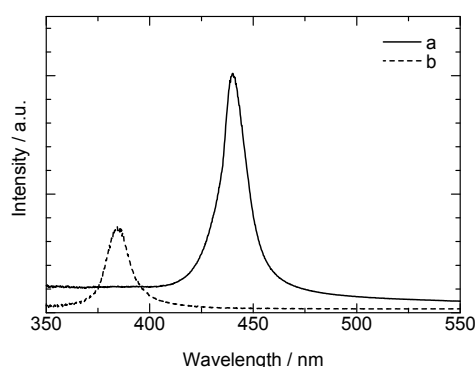


Fig.2 Reflection spectra of the colloidal crystals: a) colloidal crystal suspension (before gelation), b) colloidal crystal gel (after gelation).

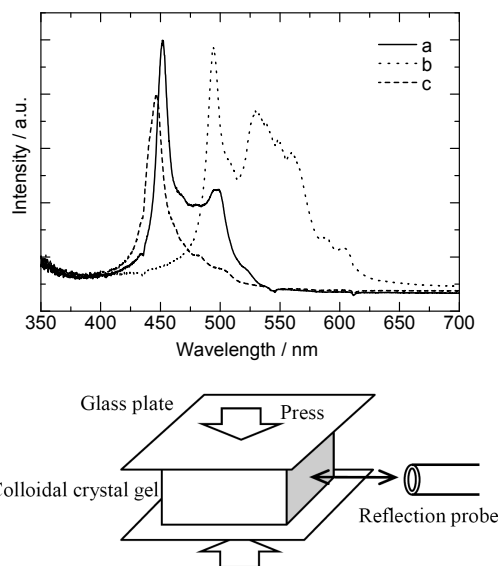


Fig.3 Reflection spectra of the colloidal crystal gel: a) initial state, b) state pressed to deform 20% of thickness, c) state returned to initial shape after deformation.

の固定化を検討した。前述のシリカコロイド分散液に AAm および MBAAm, DEAP を溶解した後に脱塩し、コロイド結晶を形成させたものに紫外線を照射して、光重合により粒子の分散媒をゲル化させた。ゲル化前後のコロイド結晶の反射スペクトルを図 2 に示す。ゲル化前、反射スペクトルには可視領域に単一のピークが観察された。ゲル化後も同様に可視領域に単一のピークが観察されたが、ピークはゲル化前と比べて短波長側に移動した。ゲル化しても粒子の規則配列を維持できたが、モノマーの重合に伴う系の収縮により結晶の格子面間隔が小さくなったと考えられる。得られたコロイド結晶を内包するゲルを 2 枚のガラス板で挟み押しつぶして変形させた。その後、力を取り除きゲルを元の形に戻した。その過程でコロイド結晶から観測される反射スペクトルの変化を図 3 に示す。ゲルを変形させる前、反射スペクトルには可視領域にピークが観察された。ゲルの変形により可視領域の範囲内でピークが長波長側に移動し、ゲルを元の形に戻すとピークが変形前の波長域に再び移動した。これは、ゲルの変形により色が変化し、変形を取り除くと元の色に戻ることを示す。コロイド結晶が反射する光の波長がゲルの変形に追従して変化することから、ゲルの変形に応じて結晶の格子面間隔が変化して

おり、結晶を形成する個々のコロイド粒子が規則配列を保持したままゲル内に固定されていることが示唆される。これらのことから、シリカ粒子分散液からなるコロイド結晶をアクリルアミドゲル内に固定化し、構造色を有するコロイド結晶ゲルを調製できた。

調整したコロイド結晶ゲルは強度が低く歪みセンサーとしての取り扱いが困難であることから、フィルムにコロイド結晶ゲルを接着することを検討した。図 4 b に酸素プラズマ処理した PET フィルムの S-S 曲線を示す。S-S 曲線より、PET フィルムは適度な強度と伸度を併せ持つことから、構造発色フィルムの基材に PET フィルムを用いることにした。未処理および、酸素プラズマ処理した PET フィルム表面上でアクリルアミドゲルを形成し、ゲルからのフィルムの引き剥がし試験を行った。試験は、ゲルに接着されたフィルムをめくるように 20 mm/min の速度で引っ張り引き剥がした。未処理のフィルムではゲルからフィルムが剥がれたのに対し、プラズマ処理したフィルムではフィルムとゲルが接着されておりフィルムが剥がれず、ゲルが引っ張られる力に耐えられなくなり引きちぎれた。PET フィルムは、酸素プラズマ処理により表面の水接触角が 85°から 52°に低下し、表面への水酸基やカルボキシル基の導入が示唆された[9]。これらの官能基がフィルムとアクリルアミドゲルとの接着に寄与したと考えられる。

以上より、AAm および MBAAm を溶解したシリカコロイド分散液を脱塩して結晶化条件を満たすよう調整し、酸素プラズマ処理した PET フィルム表面上で光重合によりゲル化することで、コロイド結晶ゲルが接着された構造発色フィルムが得られる。

3.2 構造発色フィルムの歪みに伴う変色

粒径 80 nm のシリカ粒子を用いて調整した構造発色フィルムを延伸し歪みに伴う色の変化を観察した。図 4 に構造発色フィルムの歪みに伴う反射スペクトルの変化および、フィルムの歪みと反射スペクトルのピーク波長との関係を示す。図 4 a より、フィルムの歪みが大きくなるに伴い、反射スペクトルに観察されるピークは短波長側に移動した。フィルムの変形に追従してコロイド結晶ゲルが引き延ばされ厚みが減少することで、結晶の格子面間隔が小さくなったためと考えられる。図 4 b より、フィルムの歪みに対して反射

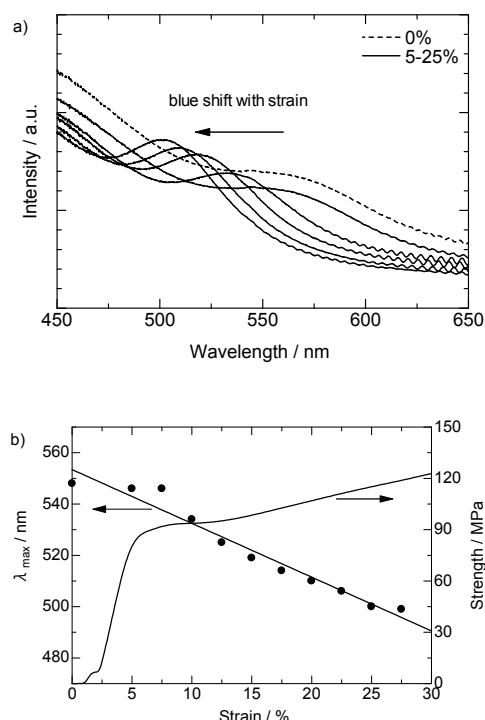


Fig.4 Results of tensile test for the structural colored film (SCF): a) change in reflection spectrum with strain for SCF, b) relationship between strain and peak wavelength of reflection spectrum for SCF, and stress-strain curve of O₂ plasma treated PET film.

スペクトルのピーク波長をプロットすると、波長は歪みの増加に伴い線形に減少した。10%を下回る小さな歪みでは、歪みの増加に対して波長の変化の追従性が低かった。10%以上の歪みでは、歪みの増加と波長の減少の関係に高い直線性が得られた。調整した構造色フィルムは、色を観察することで歪みを検知・測定できる歪みセンサーとして応用が期待できる。本研究で調整した構造発色フィルムは、微小な多数の結晶からなるコロイド結晶ゲルを利用しており、フィルムの変形に対してフィルム表面の小さな面積でしか色の変化を観察できなかった。また、フィルム表面に加工したコロイド結晶ゲルの厚みが大きく、フィルムの変形に対してゲルの変形の応答性が低かった。今後、大型で単結晶性の高いコロイド結晶ゲルを用いて構造発色フィルムを調製し、ゲルの厚みを調整するなどフィルムの構成を最適化する。それにより、構造発色フィルムの歪みセンサーとして

の性能を向上させると共に 2 次元歪みセンサーへの応用を検討していく。

4. まとめ

AAMおよびMBAAmを溶解したシリカコロイド水分散液を脱塩してコロイドの結晶化条件を満たすよう調整し、酸素プラズマ処理した PET フィルム表面で光重合することで、コロイド結晶ゲルが接着された構造発色フィルムを調製できた。構造発色フィルムは、延伸による歪みに伴い変色し、反射スペクトルのピーク波長を歪みに対してプロットすると、歪みの増加に伴い波長が線形に減少した。構造発色フィルムは、色を観察することで歪みを検知・測定できる歪みセンサーへの応用が期待できる。

文 献

1. 渡部順次, 繊維学会誌, **59**, 40 (2003).
2. 木下修一, モルフォチョウの碧い輝き, 化学同人, 2005.
3. 大久保恒夫, 美しいコロイドと界面の世界, まつお出版, 2001.
4. 山中淳平, 廣間裕之, 米勢政勝, バイオイメージング, **11**, 10 (2002).
5. 竹岡敬和, 渡邊正義, 繊維学会誌, **59**, 49 (2003).
6. J. H. Holtz, S. A. Asher, *Nature*, **389**, 829 (1997).
7. J. H. Holtz, J. S. W. Holtz, C. H. Munro, S. A. Asher, *Anal. Chem.*, **70**, 780 (1998).
8. Y. Takeoka, M. Watanabe, *Langmuir*, **19**, 9554 (2003).
9. N. Inagaki, K. Narushim, N. Tuchida, K. Miyazaki, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 3727 (2004).